

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-288860

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/09  
G03G 9/087

(21)Application number : 09-095408

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1997

(72)Inventor : MIYAJIMA KOICHIRO  
MAKI HITOSHI**(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING YELLOW TONER****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To hardly generate odor in its manufacture and its use by adding halogen to a disazo pigment slurry to dispose excessive acetanilides and melting and kneading the obtained disazo pigment and a binder resin.

**SOLUTION:** The disazo pigment is obtained by bringing a solution of tetrazobenzidine into a coupling reaction with the acetanilide in a stoichiometrically excessive amount to the benzidine and adding halogen to the obtained disazo pigment slurry to decompose the excess of the acetanilides into gaseous NH<sub>3</sub> and an water-soluble organic matter and to reduce amounts of acetanilides and aromatic amines derived from the acetanilides. It is preferable that the disazo pigment contains the amines to  $\leq 375$  ppm and further to  $\leq 100$  ppm.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 01.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.09.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-288860

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

G 0 3 G 9/09  
9/087

G 0 3 G 9/08

3 6 1

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平9-95408

(22)出願日 平成9年(1997)4月14日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 宮嶋 浩一郎

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(72)発明者 牧 均

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用イエロートナー

(57)【要約】

【課題】 本発明は、製造時及び使用時に臭気を生じ難い静電荷像現像用イエロートナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 ベンジジン類のテトラゾ溶液と、該ベンジジン類に対して化学量論的に過剰のアセトアセトアニリド類を含むカップラー液とをカップリング反応させて得られるジスアゾ顔料スラリーに、ハロゲンを添加することによって過剰のアセトアセトアニリド類を処理してなるジスアゾ顔料(1)と、少なくとも結着樹脂とを溶解混練して成ることを特徴とする静電荷像現像用イエロートナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ベンジジン類のテトラゾ溶液と、該ベンジジン類に対して化学量論的に過剰のアセトアセトアニリド類を含むカップラー液とをカップリング反応させて得られるジスアゾ顔料スラリーに、ハロゲンを添加することによって過剰のアセトアセトアニリド類を処理してなるジスアゾ顔料(1)と、少なくとも結着樹脂とを溶解混練して成ることを特徴とする静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項2】 ジスアゾ顔料(1)が、アミン類の含有量が375ppm以下のジスアゾ顔料(2)であることを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項3】 ジスアゾ顔料(1)が、ハロゲンの添加によって過剰のアセトアセトアニリド類を処理した後に、乾燥工程を経ずに水溶性の無機塩及び水溶性溶剤を添加し、混練した後に該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去してなる処理ジスアゾ顔料(3)であることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項4】 ジスアゾ顔料(1)が、ハロゲンの添加によって過剰のアセトアセトアニリド類を処理した後に、乾燥工程を経てから水溶性の無機塩及び水溶性溶剤を添加し、混練した後に該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去してなる処理ジスアゾ顔料(4)であることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項5】 該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去した後、ジスアゾ顔料(3)又は(4)と水との混合物を分散用樹脂と共に加熱混練し、水を除去した後に、結着樹脂を加え溶解混練して成ることを特徴とする請求項3又は4記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項6】 該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去した後、ジスアゾ顔料(3)又は(4)と水との混合物を結着樹脂と共に加熱混練し、水を除去して成ることを特徴とする請求項3又は4記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項7】 該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去、乾燥した後、ジスアゾ顔料(3)又は(4)と結着樹脂と共に加熱混練して成ることを特徴とする請求項3又は4記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項8】 ジスアゾ顔料(1)～(4)の平均粒径が0.3μm以下であり、顔料粒子の長径と短径の比が3.0以下であることを特徴とする請求項1ないし7いずれか記載の静電荷像現像用イエロートナー。

【請求項9】 アミン類の含有量が30ppm以下であることを特徴とする請求項1ないし8いずれか記載の静電荷像現像用イエロートナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法における静電潜像の現像のために使用されるイエロートナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報等の種々の方法が知られているが、光導電性物質を用いて種々の手段により感光体上に静電潜像を形成し、潜像を現像剤で現像し、紙等の転写材にトナー粉画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気などにより定着しコピーを得る。また通常残留した現像剤を除去するクリーニング工程が設けられている。静電潜像を可視化する現像方法は例えば、米国特許第2,874,063号明細書に記載されている磁気ブラシ法、同2,618,522号明細書に記載のカスケード現像法、同3,909,258号明細書に記載の導電性の磁性現像剤を用いる方法などが知られている。これらの現像法に適用する現像剤としては、従来、天然あるいは合成樹脂中に染料又は顔料を分散させた微粉末が用いられている。例えば、ポリエステルなどの結着樹脂中に着色剤を分散させたものを1～20μm程度に微粉碎した粒子が現像剤として使用されている。また、2成分現像剤を用いる場合には、現像剤が通常鉄粉などのキャリア粒子と混合されて用いられている。近年、このような記録方法は、一般的な複写機だけでなくコンピューターの出力などに広く利用されているため、要求される性能もより高度になり、小型化、軽量化、低エネルギー化、メンテナンスフリー化といった種々の要求がなされるようになってきた。これらの要求を満たすために、現像剤に対する要求も年々厳しくなってきた。

【0003】ジスアゾ系顔料は、静電荷像現像用トナー(以下、トナーと略す)にはもちろん、インキ、塗料等の分野で広く使用されている有用な黄色系顔料である。係るジスアゾ顔料は、ベンジジン類のテトラゾ成分とカップラーと呼ばれるアセトアセトアニリド類とをカップリング反応させることより得られる。カップリング反応は、カップラー粒子を分散させた弱酸性の水性スラリー中にテトラゾ水溶液を注入することによって行われる。テトラゾ成分は、化学的に不安定で容易に分解や縮合する。この傾向は特にアルカリ側で顕著で直ちに分解する。強酸性化ではかなり安定であるが、この領域ではカップリング反応も殆ど進行しない。このためカップリング反応は、弱酸性下で且つ注入したテトラゾが直ちにすべてカップラーと反応するような条件で行われる。

【0004】一方、カップラーは、アルカリ側では良く溶解するものの、カップリング反応が行われる弱酸性下では溶解性がかなり悪く、大部分は固体で存在する。従って、カップリング反応は、カップラー粒子を分散させた弱酸性の水性スラリー中にテトラゾ溶液を注入する固液反応として行われる。このため、カップラーの溶解が

何らかの理由で不十分だと、高い反応率が得られないことが多くなる。

【0005】カップリング反応の反応率は、水性スラリー中にカップラーを微細に良く分散せしめることによって向上させることができる。カップラー粒子の調整には種々の工夫がなされる。例えば、アルカリ水溶液に溶解したカップラーを酸水溶液中に注入して再沈殿させて微細化したり、サンドミル等を用い機械的に摩砕して微細化する等の工夫がなされる。

【0006】カップリング工程の初期には溶解状態のカップラーとテトラゾ成分とがカップリングすると考えられるが、カップリングが進むとカップラーの溶解が間に合わなくなり、反応はカップラー粒子表面付近で起きるようになる。また、テトラゾ成分の供給が速過ぎても、あるいはテトラゾ成分とカップラーとのカップリング反応が速過ぎる場合にも同様の現象が起きる。このような現象が起きると生成した顔料がカップラー粒子表面を覆い、カップラーの溶解を妨げたりカップリング反応を妨げたりする。カップリング反応の末期にはこのように顔料に被覆され、カップリングできないカップラーが残り、反応率を低下させると考えられる。そこで、反応率の向上を図るべく上記したようにカップラーを微細化する他、カップラーに対しテトラゾ成分を化学量論的に近づけテトラゾ成分をゆっくり注入したり、顔料に被覆されたカップラー粒子を機械的方法や溶剤を添加する等の方法によって強制的に溶解させたり等種々の方法が提案されているが、これらの方法では十分に反応率を向上することは難しく、生成する顔料中に未反応のカップラーが残留しやすい。あるいは十分な反応率を確保するためには長時間を要したり、かなりの費用がかかったりし、生産性の点で満足できるものではなかった。

【0007】また、テトラゾ成分とカップラー成分とを化学量論量に近づけてテトラゾ成分をゆっくり注入せしめることによってカップラー成分の残留量を低減せしめることが可能であることは前述した次第であるが、この場合はテトラゾ成分が逆に残留し易くなり、テトラゾ成分に由来する分解物が顔料の色相を汚し、係る顔料を用いると印刷物等の鮮明性を著しく低下させるという問題点があった。

【0008】残留カップラー、即ち残留アセトアセトアニリド類を低減する方法としては、カップリング反応終了後の顔料スラリーにアルカリを添加して残留アセトアセトアニリド類を溶解せしめ、顔料の滷過時に過剰のアセトアセトアニリド類を滷過液とともに除去する方法があるが、過剰のアセトアセトアニリド類は顔料粒子中に吸蔵される傾向があり、残留アセトアセトアニリド類を十分に除去することは困難であった。

【0009】トナーは、一般的な塗料・インキとは異なり、その製造時にかなりの高温で顔料を分散することを必須とするものである。具体的にトナーは、一般に顔料

等の着色剤と結着樹脂とを熔融混練、冷却、粉碎、必要に応じて分級してなるものであるが、従来からジスアゾ顔料の熔融混練時に不快臭を生ずることがあった。また、電子写真法は、感光体等上の静電潜像にトナーを付着せしめ、可視化した像を紙等の被転写材上に転写後加熱して転写像を定着せしめ、画像・文字情報を得るというものであるが、係る実際の使用に際しても不快臭を生じることがあり、不快臭の発生抑制・防止が望まれる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、製造時及び使用時に臭気を生じ難い静電荷像現像用イエロートナーを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ジスアゾ系顔料を含有するイエロートナーを製造する際及び使用する際に生じる臭気について鋭意検討した結果、係る臭気の原因が使用するジスアゾ系顔料中の残留カップラーが熔融混練時又はトナー定着時の熱によって一部分解し、不快臭を伴う芳香族アミン類に変化することを見出し、残留カップラーに伴う及び残留カップラーに由来する芳香族アミン類を低減せしめたジスアゾ系顔料を使用することによって本発明に到達したものである。

【0012】第1の発明は、ベンジジン類のテトラゾ溶液と、該ベンジジン類に対して化学量論的に過剰のアセトアセトアニリド類を含むカップラー液とをカップリング反応させて得られるジスアゾ顔料スラリーに、ハロゲンを添加することによって過剰のアセトアセトアニリド類を処理してなるジスアゾ顔料(1)と、少なくとも結着樹脂とを熔融混練して成ることを特徴とする静電荷像現像用イエロートナーである。

【0013】第2の発明は、ジスアゾ顔料(1)が、アミン類の含有量が375ppm以下のジスアゾ顔料(2)であることを特徴とする第1の発明記載の静電荷像現像用イエロートナーである。

【0014】第3の発明は、ジスアゾ顔料(1)が、ハロゲンの添加によって過剰のアセトアセトアニリド類を処理した後に、乾燥工程を経ずに水溶性の無機塩及び水溶性溶剤を添加し、混練した後に該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去してなる処理ジスアゾ顔料(3)であることを特徴とする第1の発明又は第2の発明記載の静電荷像現像用イエロートナーである。

【0015】第4の発明は、ジスアゾ顔料(1)が、ハロゲンの添加によって過剰のアセトアセトアニリド類を処理した後に、乾燥工程を経てから水溶性の無機塩及び水溶性溶剤を添加し、混練した後に該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去してなる処理ジスアゾ顔料(4)であることを特徴とする第1の発明又は第2の発明の静電荷像現像用イエロートナーである。

【0016】第5の発明は、該水溶性の無機塩及び該水

溶性溶剤を除去した後、ジスアゾ顔料(3)又は(4)と水との混合物を分散用樹脂と共に加熱混練し、水を除去した後に、結着樹脂を加え溶融混練して成ることを特徴とする第3の発明又は第4の発明記載の静電荷像現像用イエロートナーである。

【0017】第6の発明は、該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去した後、ジスアゾ顔料(3)又は(4)と水との混合物を結着樹脂と共に加熱混練し、水を除去して成ることを特徴とする第3の発明又は第4の発明記載の静電荷像現像用イエロートナーである。

【0018】第7の発明は、該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去、乾燥した後、ジスアゾ顔料(3)又は(4)と結着樹脂と共に加熱混練して成ることを特徴とする第3の発明又は第4の発明記載の静電荷像現像用イエロートナーである。

【0019】第8の発明は、ジスアゾ顔料(1)～(4)の平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、顔料粒子の長径と短径の比が3.0以下であることを特徴とする第1の発明ないし第7の発明いずれか記載の静電荷像現像用イエロートナーである。

【0020】第9の発明は、アミン類の含有量が30ppm以下であることを特徴とする第1の発明ないし第8の発明いずれか記載の静電荷像現像用イエロートナーである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明に用いるジスアゾ顔料

(1)は、ベンジジン類のテトラゾ溶液と、該ベンジジン類に対して化学量論的に過剰のアセトアセトアニリド類を含むカップラー液とをカップリング反応させて得られるジスアゾ顔料スラリーに、ハロゲンを添加することによって過剰のアセトアセトアニリド類を $\text{NH}_3$ ガスと水溶性の有機物に分解処理することによって顔料中のアセトアセトアニリド類及び該アセトアセトアニリド類に由来する芳香族アミン類を低減せしめたものである。

【0022】本発明においてテトラゾ成分として用いられるベンジジン類としては、3,3'-ジクロロベンジジン、2,2'、5,5'-テトラクロロベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン等が挙げられる。

【0023】本発明においてカップラーとして用いられるアセトアセトアニリド類としては、アセトアセトアニリド、アセトアセト-*o*-トルイジド、アセトアセト-*m*-キシリジド、アセトアセト-*o*-アニシジド、アセトアセト-2,5-ジメトキシアニリド、アセトアセト-*p*-アニシジド、アセトアセト-2,5-ジメトキシ-4-クロロアニリド、アセトアセト-*o*-クロロアニリド等が挙げられる。

【0024】カップリング方法は従来公知の方法でよく、上記のカップラーをテトラゾ成分に対して化学量論的に過剰量用いる。例えば、15モル%までの範囲で過剰量使用することが好ましい。

【0025】カップリングさせて得られたジスアゾ顔料スラリーに、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンを添加して加熱する。添加の方法はハロゲンが液状であれば顔料スラリーにハロゲンを滴下すればよいし、ガス状であれば顔料スラリー中にガスを導入すればよい。ハロゲンの添加量は、顔料の0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%である。加熱時間は特に限定されないが、25～100℃、好ましくは30～90℃である。加熱時間は30分ないし2時間が好ましい。

【0026】係るジスアゾ顔料(1)は、アミン類の含有量が375ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがさらに好ましい。尚、本発明におけるアミン類とは、カップラーであるアセトアセトアニリド類、及び該アセトアセトアニリド類の分解物である。

【0027】本発明においては、上記ハロゲンによる処理をし、過水洗後、乾燥しない状態のジスアゾ顔料に、又は一度乾燥せしめてなるジスアゾ顔料に、水溶性の無機塩及び水溶性溶剤を添加し、混練した後に該水溶性の無機塩及び該水溶性溶剤を除去してなる、いわゆるソルトミリングしてなる微細化処理ジスアゾ顔料(3)(4)を用いることもできる。

【0028】ソルトミリングとは、無機塩を磨砕助剤とし、水溶性の溶剤を用い、有機顔料の一次粒子を機械的に細かくする方法をいい、具体的には、有機顔料と水溶性の無機塩の混合物に少量の水溶性溶剤を加え、ニーダー等で強く練り込んだ後、混練物を水中に投入し水溶性の無機塩及び水溶性の溶剤を溶解させスラリー状とし、次に、このスラリーの過水洗をくりかえして無機塩と溶剤を除去して顔料を微細化する方法である。

【0029】ソルトミリング処理に用いられる水溶性の無機塩としては、食塩、塩化カリウム、芒硝等が挙げられる。水溶性の無機塩の使用量は、水溶性の溶剤に対して重量比で2～20倍、より好ましくは3～10倍である。

【0030】本発明においてソルトミリング処理に用いられる水溶性の溶剤は、水溶性であれば特に限定されないが、溶剤が蒸発し難いようにするために高沸点の溶剤を用いることが好ましい。水溶性の溶剤は粘結剤、結晶防止効果のために加えるものである。例として、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液体ポリエチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレン

グリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、低分子量ポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性の溶剤の使用量は、処理するジスアゾ顔料に対して、重量比で2〜10倍が好ましい。

【0031】上記化合物の他に、ソルトミリング時に分散剤、可塑剤等の添加剤を併用しても良く、また2種以上の顔料を混合して処理しても良い。

【0032】本発明においては、上記のようなソルトミリング処理をおこなったジスアゾ系顔料(3)又は(4)は、常法に従い滷過、水洗をくりかえして無機塩と溶剤を除去した後、乾燥せしめた状態で後述する結着樹脂と熔融混練しても良いし、あるいは無機塩と溶剤を除去した後乾燥せずにジスアゾ系顔料(3)又は(4)と水との混合物を結着樹脂と一緒に熔融混練しても良いし、あるいは無機塩と溶剤を除去した後乾燥せずにジスアゾ系顔料(3)又は(4)と水との混合物を分散用樹脂と一緒に機械的剪断力を加えて混練し、ジスアゾ系顔料(3)又は(4)を分散用樹脂に移行させ、ジスアゾ系顔料(3)又は(4)の表面を分散用樹脂で被覆してから、水を除去し樹脂分散型ジスアゾ系顔料を得、係る樹脂分散型ジスアゾ系顔料を結着樹脂と熔融混練してトナーを得ることもでき、顔料が凝集し難いという点で第3の方法が最も好ましい。

【0033】上記第3の方法の場合に用いられる分散用の樹脂としては、後述する結着樹脂と同様のものを用いても良いし、別系統の樹脂を用いても良い。結着樹脂と別系統の樹脂を用いる場合には、顔料を高分散させるべく結着樹脂と相溶性が高い樹脂を用いることが好ましく、例えばポリエステル系、スチレン-アクリル系、エポキシ系の樹脂を挙げることができる。係る方法は、分散用の樹脂とソルトミリング処理有機顔料との親和性を確保すべく加熱下で行うことが好ましい。係る工程には有機溶剤を使用することも可能であるが、有機溶剤も併用するのであれば、溶剤が蒸発し難いようにするために加熱温度を使用する有機溶剤の沸点以下にすることが好ましい。熱によって溶剤が蒸発してしまうと顔料微粒子が凝集してしまい透明性、発色性が悪くなるからである。但し、有機溶剤回収工程を必要とせず、エネルギーコスト及び環境保全の面からは水のみを使用する方が好ましい。

【0034】なお、ジスアゾ系顔料(3)又は(4)と水との混合物を分散用樹脂と一緒に機械的剪断力を加えて混練する工程においては、フタロシアニン顔料誘導体、高分子型分散剤等が分散助剤を添加してもよい。

【0035】本発明において機械的剪断力を加える装置としては、ニーダー、加圧ニーダー、3本ロール、エクストルーダー及びヘンシェルミキサーに代表される高速回転する攪拌羽根等を複数具備する混合・混練ミキサーなどを挙げることができる。

【0036】また、本発明においてジスアゾ系顔料(3)又は(4)と水との混合物を分散用樹脂と一緒に機械的剪断力を加えて混練した後、水を除去する方法としては、一般的な乾燥方法の他、必要ならば3本ロール等を用いても良い。

【0037】上記したような種々の方法で得、本発明において用いられるジスアゾ顔料の平均粒径は0.3 $\mu$ m以下であることが好ましく、さらに0.2 $\mu$ m以下であることが好ましい。係る顔料を使用したトナーはOHPシート上で透明性及び鮮明性に優れた画像を形成し得る。また、顔料粒子の長径と短径の比、いわゆるアスペクト比は3.0以下であることが好ましい。本発明で使用するジスアゾ系顔料のアスペクト比は3.0以下が好ましくは、さらに好ましくは2.0以下である。アスペクト比が3.0より大きいと、顔料が針状であるためトナー表面から露出しやすく、外部環境の影響を受け易くなるため、帯電量の耐環境性が悪化する。

【0038】本発明の静電荷像現像用イエロートナーは、少なくとも結着樹脂と上述のジスアゾ顔料とを含有するものであり、結着樹脂とジスアゾ顔料とを予備混合したのちエクストルーダーで熔融混練し、粉碎、分級していわゆる母体トナー粒子を得、係る母体トナー粒子に更に必要に応じて外添剤を混合して得ることができる。本発明の静電荷像現像用イエロートナー用の母体トナー中には、ジスアゾ顔料を1〜10重量%含有していることが好ましい。上記の範囲より少ないと画像濃度が低下し、多いと帯電性が低下し、カブリの原因となる。また、上記母体トナー粒子には例えばサリチル酸誘導体の金属塩、高分子型の4級アンモニウム塩等の公知の帯電制御剤を含有させてもよく、外添剤としては疎水化処理した金属酸化物等や他の公知の添加物を用いることができる。

【0039】本発明において用いられる結着樹脂としては、定着性が良好な非線状樹脂、例えばポリエステル系、アクリル系、スチレン-アクリル系、エポキシ系等が挙げられる。特に好ましくはポリエステル系樹脂で、ジオール成分にビスフェノールA-アルキレンオキシサイド付加物に代表されるビスフェノール誘導体またはその置換体を単独で用いるか、あるいは脂肪族ジアルコールと併用して用い、これらのジオール成分と2価以上のカルボン酸、例えばフマル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等のカルボン酸成分とを、縮合又は共縮合したものが好適に用いられる。

【0040】

【実施例】以下実施例に基づいて本発明を説明する。例中部または%とあるのは、重量部または重量%を示す。

〔合成例1〕氷水600部に35%塩酸30部と3,3'-ジクロロベンジジン25.3部を加え、続いて、亜硝酸ナトリウム13.8部を加えてテトラゾ化しテトラゾ溶液を得た。一方、水300部に水酸化ナトリウム

17部とアセトアセト-m-キシリジド42.2部を30℃で仕込みカプラーのアルカリ溶液とした。水600部に80%酢酸22部を加えた後、先のカプラーのアルカリ溶液を滴下し、カプラーを酸析して下漬液を調整し、この下漬液にテトラゾ溶液を液面下から注入してカップリングさせた。得られた顔料スラリーに臭素5部を添加後、70℃に加熱した。60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗し乾燥し、ジスアゾ系顔料(C. I. ピグメントイエロー13)を得た。

【0041】〔合成例2〕アセトアセト-orthoトルイジドを使用する以外は実施例1と同様にしてカップリング反応させ、臭素3部を添加後、90℃に加熱して60分間放置後に濾過、水洗、乾燥してジスアゾ系顔料(C. I. ピグメントイエロー14)を得た。

【0042】〔合成例3〕アセトアセト-o-アニシジドを使用する以外は実施例1と同様にしてカップリング

〔実施例1〕

非線状ポリエステル樹脂

合成例1の顔料(C. I. ピグメントイエロー13)

ヘンシェルミキサー(三井鉱山(株)製)で上記原料を混合し、エクストルーダーで熔融混練し、粉碎、分級してイエロートナー粒子を得た。得られたイエロートナー粒子の体積平均粒径をコールターカウンター(TA-II)で求めたところ8.5μmであった。上記イエロートナー粒子に対して疎水化処理したアナターゼ型酸化チタン微粒子を0.6%添加し、イエロートナーとした。

【0047】〔実施例2~3〕合成例2~3の顔料を実施例1と同様にして使用し、イエロートナーを作製した。

【0048】〔実施例4〕合成例3で得られたジスアゾ系顔料(C. I. ピグメントイエロー17):250部、塩化ナトリウム:1000部、およびジエチレング

上記ジスアゾ系顔料と水との混合物(固形分50%)

線状ポリエステル樹脂

高分子型分散剤

【0050】そして、下記の材料をヘンシェルミキサー(三井鉱山(株)製)で混合後、エクストルーダーで溶非線状ポリエステル樹脂

上記樹脂分散型ジスアゾ系顔料(C. I. ピグメントイエロー17) 6部

得られたイエロートナー粒子の体積平均粒径をコールターカウンター(TA-II)で求めたところ8.5μmであった。上記イエロートナー粒子に対して疎水化処理したアナターゼ型酸化チタン微粒子を0.6%添加し、イエロートナーとした。

【0051】〔比較例1~3〕実施例1において合成例1~3のかわりに比較合成例1~3の顔料を使用する以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。

【0052】(アミン類の定量)以上の各合成例、比較合成例で得られたジスアゾ顔料、及び実施例、比較例のトナーのテトラヒドロフラン(THF)抽出液に含まれ

反応させ、臭素0.1部を添加後、60℃に加熱して60分間放置後に濾過、水洗してジスアゾ系顔料(C. I. ピグメントイエロー17)を得た。

【0043】〔比較合成例1〕合成例1においてカップリング後の顔料スラリーに臭素を添加しないで70℃に加熱し、60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗及び乾燥し、顔料とした。

【0044】〔比較合成例2〕合成例2においてカップリング後の顔料スラリーに臭素を添加しないで90℃に加熱し、60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗及び乾燥し、顔料とした。

【0045】〔比較合成例3〕合成例3においてカップリング後の顔料スラリーに臭素を添加しないで60℃に加熱し、60分間放置後、このスラリーを濾過、水洗及び乾燥し、顔料とした。

【0046】

100部

8部

リコール200部(東京化成製)をステンレス1ガロンニーダー(井上製作所製)に仕込み、3時間混練した。次いでこの混合物を2.5リットルの温水に投入し、約80℃まで加熱、攪拌した。約1時間攪拌してスラリー状とした後、濾過、水洗を5回繰り返して塩化ナトリウムおよび溶剤を除き、固形分50%のジスアゾ系顔料と水との混合物を得た。係る混合物中の顔料の形態を透過型電子顕微鏡で観察したところ平均粒径が0.1μm、顔料粒子の長径と短径の比が1.4であった。

【0049】次に下記の材料をスーパーミキサー((株)カワタ製)に入れ、80℃で加熱混練し、水を除去して樹脂分散型ジスアゾ系顔料を作製した。

100部

50部

2.5部

融混練し、粉碎、分級してイエロートナー粒子を得た。

94部

6部

るアセトアセト-m-キシリジド、アセトアセト-orthoトルイジド、アセトアセト-o-アニシジド、やm-キシリジン、orthoトルイジン、o-アニシジンを高速液体クロマトグラフにより分離、定量し、それらの含有率を求め、結果を表1に示す。なお、測定条件はオクタデシルシラン系の充填剤を用い、メタノールと水の1:1混合液を溶離液とし、検出波長は235nmである。

【0053】〔評価〕

(臭気テスト1)実施例1~3、比較例1~3においてエクストルーダーで熔融混練する際の臭気を評価した。

10名による官能評価を下記の3段階で評価した。結果



を表2に示す。

<臭気評価ランク>

○： 殆ど臭気を感じない。

△： やや臭気を感じるが実用上気にならない。

×： 臭気を感じるために気になる。

【0054】(臭気テスト2)実施例1~4、比較例1~3で得た各イエロートナー4部と、平均粒径50 $\mu$ mのフェライト粒子をシリコンコートしたキャリア96

部を混合して現像剤とし、市販のデジタルカラー複写機(150℃で加熱定着)を用い、各イエロートナー0.8mg/cm<sup>2</sup>をデジタルカラー複写機で紙上に連続して1000枚複写する際の臭気を評価した。評価方法、基準は臭気テスト1と同様である。結果を表3に示す。

【0055】

【表1】

合成例及び実施例	残留カプラーとその含有率	芳香族アミン類とその含有率	残留アミン類の含有率
合成例1 C.I.P イロ- 13	アトアト-m-キシリジド 57 ppm	m-キシリジ 5 ppm	62 ppm
実施例1 C.I.P イロ- 13	アトアト-m-キシリジド 5 ppm以下	m-キシリジ 1 ppm以下	6 ppm以下
合成例2 C.I.P イロ- 14	アトアト-o-トリメジド 23 ppm	o-トリメジ 5 ppm	28 ppm
実施例2 C.I.P イロ- 14	アトアト-o-トリメジド 2 ppm以下	o-トリメジ 1 ppm以下	3 ppm以下
合成例3 C.I.P イロ- 17	アトアト-o-アニジド 200 ppm	o-アニジ 66 ppm	266 ppm
実施例3 C.I.P イロ- 17	アトアト-o-アニジド 16 ppm	o-アニジ 5 ppm	21 ppm
実施例4 C.I.P イロ- 17	アトアト-o-アニジド 8 ppm	o-アニジ 2 ppm	10 ppm
比較合成例1 C.I.P イロ- 13	アトアト-m-キシリジド 9600ppm	m-キシリジ 39ppm	9639ppm
比較例1 C.I.P イロ- 13	アトアト-m-キシリジド 511ppm	m-キシリジ 59ppm	571ppm
比較合成例2 C.I.P イロ- 14	アトアト-o-トリメジド 8500ppm	o-トリメジ 51ppm	8551ppm
比較例2 C.I.P イロ- 14	アトアト-o-トリメジド 453ppm	o-トリメジ 53ppm	506ppm
比較合成例3 C.I.P イロ- 17	アトアト-o-アニジド 8300ppm	o-アニジ 43ppm	8343ppm
比較例3 C.I.P イロ- 17	アトアト-o-アニジド 442ppm	o-アニジ 52ppm	494ppm

【0056】

【表2】

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
評 価	○	8	8	5	2	3	3
	△	2	2	5	4	4	5
	×	0	0	0	4	3	2
	判 定	合格	合格	合格	不適	不適	不適

(単位:人)

【0057】

【表3】

		実 施 例 1	実 施 例 2	実 施 例 3	実 施 例 4	比 較 例 1	比 較 例 2	比 較 例 3
評 価	○	9	10	7	9	5	5	6
	△	1	0	3	1	3	4	3
	×	0	0	0	0	2	1	1
	判 定	合格	合格	合格	合格	不適	不適	不適

(単位:人)

【0058】

【発明の効果】本発明により、ジスアゾ系顔料およびイエロートナー中のアミン類の含有量を低減することにより、製造時及び使用時に臭気を生じにくい静電荷現像剤用イエロートナーが得られる。殊に平均粒径が0.3 $\mu$



m以下でアスペクト比が3以下のジスアゾ系顔料を用いることによってOHPシート上の光透明性を損なうこと

なく、鮮明性の良好なカブリのない画像を与える静電荷像現像用イエロートナーを得ることができる。